



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 62 565 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 L 83/04
C 08 K 3/04

②① Aktenzeichen: 199 62 565.4
②② Anmeldetag: 23. 12. 1999
④③ Offenlegungstag: 12. 7. 2001

DE 199 62 565 A 1

⑦① Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑦② Erfinder:
Straßberger, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 84503
Altötting, DE; Fehn, Armin, Dipl.-Chem. Dr., 84547
Emmerting, DE; Miedl, Mathias, 84570 Polling, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Härtbare Organopolysiloxanmassen

⑤⑦ Härtbare Organopolysiloxanmassen, enthaltend
(A) Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

(B) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen oder anstelle von (A) und (B),

(C) Organopolysiloxane, die SiC-gebundene Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen,

(D) Platinkatalysator der Formel

$(PR^2)_2Pt(-CC-R^3)_2$ (III),

wobei R^2 und R^3 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

(E) Ruße und

(F) organische Lösungsmittel.

DE 199 62 565 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die vorliegende Erfindung betrifft zu elektrisch leitfähigen Elastomeren vernetzende Organopolysiloxanmassen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

5 Additionsvernetzende Siliconmassen vernetzen durch Reaktion aliphatisch ungesättigter Gruppen mit Si-gebundenem Wasserstoff (Hydrosilylierung) in Gegenwart eines Katalysators, typischerweise einer Platin-Verbindung. Aufgrund der Tatsache, daß bei gleichzeitigem Vorliegen der essentiellen Bestandteile die Vernetzungsreaktion einsetzt, werden additionsvernetzende Siliconmassen bisher nahezu ausschließlich als zweikomponentige Formulierungen, hergestellt, wobei die Zusammensetzung der einzelnen Komponenten so beschaffen ist, daß erst nach deren Vermischen alle drei essen-
10 tiellen Bestandteile zusammen vorliegen. Üblicherweise enthält eine der Komponenten das alkenylfunktionelle Polyorganosiloxan und den Platin-Katalysator, die andere Komponente den SiH-funktionellen Vernetzer ggf. in Kombination mit dem alkenylfunktionellen Polyorganosiloxan. Nach Vermischen der einzelnen Komponenten kann die vollständige Aushärtung zum Siliconelastomer bei Raumtemperatur erfolgen, wird jedoch üblicherweise bei erhöhter Temperatur durchgeführt.

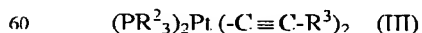
15 Das Zwei-Komponenten-System bei additionsvernetzenden Siliconmassen ist mit zahlreichen Nachteilen verbunden, wie etwa Logistik, die hohe Kontaminationsgefahr durch Platinspuren und die Tatsache eines zusätzlichen Mischungsschrittes. Nach Vermischen der Komponenten wird zwar eine gebrauchsfertige Masse erhalten, doch weist diese nur eine eng begrenzte Topfzeit bei Raumtemperatur auf. Dies macht einerseits eine sich rasch anschließende Verarbeitung erforderlich, andererseits auch ein häufiges Reinigen der Vorratsbehälter, Dosieranlagen, Verarbeitungsmaschinen etc., da das z. B. durch Rückvermischung oder Wandhaftung verbleibende Material schließlich vergelt.

Aufgrund der genannten Nachteile hat es nicht an Versuchen gefehlt, auch additionsvernetzende Siliconmassen als einkomponentige Formulierung (1K-System) zur Verfügung zu stellen. Da im Fall eines 1K-Systems alle zur Vernetzung notwendigen Bestandteile gemeinsam vorliegen, besteht das Problem grundsätzlich darin, ein vorzeitiges Einsetzen der Vernetzungsreaktion, die normalerweise auch bei Raumtemperatur abläuft, anderweitig zu unterbinden. Möglichkeiten zur gezielten Einstellung (Verlängerung) der Topfzeit einer additionsvernetzenden Masse sind hinlänglich bekannt, z. B. durch die Verwendung von Inhibitoren, welche die Aktivität des Platinkatalysators bei Raumtemperatur erheblich herabzusetzen vermögen, wie beispielsweise Phosphorverbindungen in Kombination mit Peroxiden gemäß US-A-4 329 275 oder Azodicarbonylverbindungen gemäß EP-A-490 523. Durch Art und Gehalt solcher Inhibitoren kann die Topfzeit zwar an sich beliebig verlängert werden, doch ist mit zunehmender Topfzeit auch eine nachteilige Beeinflussung des Vernetzungsverhaltens untrennbar verbunden. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Topfzeit durch hohe Inhibitorgehalte auf mehrere Monate ausgedehnt wird: erhöhte Ansprungtemperatur, niedrige Vernetzungsgeschwindigkeit bis hin zur Untervernetzung sind die Folge. Eine davon grundsätzlich verschiedene, weitere Möglichkeit besteht darin, den Platinkatalysator in einem feinteiligen Material zu verkapseln, welches erst bei erhöhter Temperatur das Platin freisetzt. Dies kann beispielsweise durch Mikroverkapselung des Platinkatalysators mit einem thermoplastischen Siliconharz oder einem organischen Thermoplast erfolgen, wie etwa in EP-A-363 006 beschrieben. Mit Hilfe der Technik der Mikroverkapselung wurden auch eisenoxid- bzw. rußhaltige Systeme gemäß JP-A 03139564 beschrieben, diese Art der Herstellung ist jedoch relativ aufwendig. Eine dritte Möglichkeit besteht darin, als Katalysator spezielle Platin-Komplexe auszuwählen, deren Aktivität so beschaffen ist, daß zwar bei erhöhter Temperatur die Hydrosilylierungsreaktion hinreichend schnell abläuft, bei Raumtemperatur jedoch in solch geringem Maße, daß Topfzeiten von mehreren Monaten erzielt werden. Derartige Platin-Komplexe enthaltende additionsvernetzende Massen wurden beispielsweise in EP-A-583 159 beschrieben. Eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung von 1K-Systemen wird in EP-B 110 371 beschrieben. Durch Kombination spezieller Platinkatalysatoren einerseits und einem bestimmten Herstellverfahren der Mischung andererseits werden lagerstabile, rußhaltige Formulierungen erzielt. Nachteil dieses Verfahrens ist, daß zur Erzielung der Lagerstabilität ein Teil der Mischung auf hohe Temperaturen erhitzt werden muß und erst anschließend die H-Siloxan-Komponente dem System zugegeben werden darf. Obgleich die beschriebenen Massen deutlich verbesserte Topfzeiten bei teils hinreichend hohen Vernetzungsgeschwindigkeiten aufweisen, besteht weiterhin Bedarf, durch leistungsfähigere Platinkatalysatoren die Topfzeit und Vernetzungsgeschwindigkeit einkomponentig formulierter, rußhaltiger additionsvernetzender Massen zu verbessern, ohne die o. g. Nachteile in Kauf nehmen zu müssen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen von dem Begriff Organopolysiloxane sowohl polymere, oligomere wie
50 auch dimere Siloxane mitumfaßt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind härtbare Organopolysiloxanmassen, enthaltend

- (A) Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,
- 55 (B) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen oder anstelle von (A) und (B)
- (C) Organopolysiloxane, die SiC-gebundene Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen,
- (D) Platinkatalysator der Formel



wobei

R^2 gleich oder verschieden sein kann und einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Halogenatome, Wasserstoffatom, Hydroxyreste, -CN oder -SCH bedeutet, die entweder direkt oder über Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel an Phosphor gebunden sind,

65 R^3 gleiche oder verschiedene einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder $-SiR^7_3$ bedeutet,

R^7 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff, Halogenatom, $-OR^6$ oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Halogenatome, Wasserstoffatom, Hydroxyreste, -CN oder -SCH bedeutet, die entweder direkt oder über Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel an Phosphor gebunden sind.

tuierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeutet und

R⁶ gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,

(E) Ruße und

(F) organische Lösungsmittel.

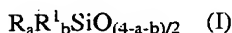
Falls es sich bei den Resten R², R³ und R⁷ um substituierte Kohlenwasserstoffreste handelt, sind als Substituenten Halogenatome, wie F, Cl, Br und J, Cyanoreste, -SiR⁷, sowie Gruppen -OR⁶ bevorzugt, wobei R⁶ und R⁷ die obengenannten Bedeutungen haben.

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann es sich um Einkomponenten-Organopolysiloxanmassen wie auch um Zweikomponenten-Organopolysiloxanmassen handeln. In letzterem Fall können die beiden Komponenten der erfindungsgemäßen Massen alle Bestandteile in beliebiger Kombination enthalten, im allgemeinen mit der Maßgabe, daß eine Komponente nicht gleichzeitig Siloxane mit aliphatischer Mehrfachbindung, Siloxane mit Si-gebundenem Wasserstoff und Katalysator, also im wesentlichen nicht gleichzeitig die Bestandteile (A), (B) und (D) bzw. (C) und (D), enthält. Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen um Einkomponenten-Massen.

Die in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Verbindungen (A) und (B) bzw. (C) werden bekanntermaßen so gewählt, daß eine Vernetzung möglich ist. So weist beispielsweise Verbindung (A) mindestens zwei aliphatisch ungesättigte Reste auf und Siloxan (B) mindestens drei Si-gebundene Wasserstoffatome, oder Verbindung (A) weist mindestens drei aliphatisch ungesättigte Reste auf und Siloxan (B) mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, oder aber anstelle von Verbindung (A) und (B) wird Siloxan (C) eingesetzt, welches aliphatisch ungesättigte Reste und Si-gebundene Wasserstoffatome in den obengenannten Verhältnissen aufweist.

Bei dem Bestandteil (A) der erfindungsgemäßen Massen kann es sich um alle aliphatisch ungesättigten Organosiliciumverbindungen handeln, die auch bisher in additionsvernetzenden Massen verwendet wurden, wie auch beispielsweise Silicon-Blockcopolymere mit Harnstoffsegmenten, Silicon-Blockcopolymere mit Amid-Segmenten und/oder Imid-Segmenten und/oder Ester-Amid-Segmenten und/oder Polystyrol-Segmenten und/oder Silarylen-Segmenten und/oder Carboran-Segmenten und Silicon-Pfropfcopolymere mit Ether-Gruppen.

Als Organosiliciumverbindung (A), die SiC-gebundene Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen, werden vorzugsweise lineare oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der Formel



eingesetzt, wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Rest bedeutet,

R¹ gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 ist und

b 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe a + b kleiner oder gleich 3 ist und mindestens 2 Reste R¹ je Molekül vorliegen.

Bei Rest R kann es sich um ein- oder mehrwertige Reste handeln, wobei die mehrwertigen Reste, wie bivalente, trivalente und tetravalente Reste, dann mehrere, wie etwa zwei, drei oder vier, Siloxy-Einheiten der Formel (I) miteinander verbinden.

R umfaßt die einwertigen Reste -F, -Cl, -Br, -OR⁶, -CN, -SCH, -NCO, -NO₂ und SiC-gebundene, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die mit Sauerstoffatomen oder der Gruppe -C(O)- unterbrochen sein können, sowie zweiwertige, beidseitig gemäß Formel (I) Si-gebundene Reste.

Falls es sich bei Rest R um SiC-gebundene, substituierte Kohlenwasserstoffreste handelt, sind als Substituenten Halogenatome, phosphorhaltige Reste, Cyanoreste, -OR⁶, -NR⁶, -NR⁶, -NR⁶-C(O)-NR⁶, -C(O)-NR⁶, -C(O)-R⁶, -C(O)OR⁶, -SO₂-Ph und -C₆F₅ mit R⁶ gleich der obengenannten Bedeutung und Ph gleich Phenylrest bevorzugt.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste, Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste, und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α- und der β-Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest, -(CH₂)_n-N(R⁶)C(O)NR⁶, -(CH₂)_n-C(O)NR⁶, -(CH₂)_n-C(O)OR⁶, -(CH₂)_n-C(O)NR⁶, -(CH₂)_n-C(O)-(CH₂)_m-C(O)CH₃, -(CH₂)_n-O-CO-R⁶, -(CH₂)_n-NR⁶-(CH₂)_m-NR⁶, -(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH(OH)-CH₂OH, -(CH₂)_n-(OCH₂CH₂)_m-OR⁶, -(CH₂)_n-SO₂-Ph und -(CH₂)_n-O-C₆F₅, wobei R⁶ eine oben dafür angegebene Bedeutung hat, n und m gleiche oder verschiedene ganze Zahlen zwischen 0 und 10 sind und Ph den Phenylrest bezeichnet.

Beispiele für R gleich zweiwertige, beidseitig gemäß Formel (I) Si-gebundene Reste sind solche, die sich von den voranstehend für Rest R genannten einwertigen Beispiele dadurch ableiten, daß eine zusätzliche Bindung durch Substitution eines Wasserstoffatoms erfolgt. Beispiele für derartige Reste sind -(CH₂)_n-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH(Ph)-CH₂-, -C(CF₃)₂-, -(CH₂)_n-C₆H₄-(CH₂)_n-, -(CH₂)_n-C₆H₄-C₆H₄-(CH₂)_n-, -(CH₂)_m-, -(CH₂CH₂)_m-, -(CH₂)_n-O_x-C₆H₄-SO₂-C₆H₄-O_x-(CH₂)_n-, wobei x 0 oder 1 ist, m und n die voranstehend genannte Bedeutung haben sowie Ph gleich Phenylrest ist.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbin-

dungen freien, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl- oder Phenylrest.

Bei Rest R¹ kann es sich um beliebige, einer Anlagerungsreaktion (Hydrosilylierung) mit einer SiH-funktionellen Verbindung zugängliche Gruppen handeln.

Falls es sich bei Rest R¹ um SiC-gebundene, substituierte Kohlenwasserstoffreste handelt, sind als Substituenten Halogenatome, Cyanoester und -OR⁶ bevorzugt, wobei R⁶ die obengenannte Bedeutung hat.

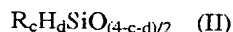
Bevorzugt handelt es sich bei Rest R¹ um Alkenyl- und Alkynylgruppen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, 1-Propenyl-, 5-Hexenyl-, Ethinyl-, Butadienyl-, Hexadienyl-, Cyclopentenyl-, Cyclopentadienyl-, Cyclohexenyl-, Vinylcyclohexylethyl-, Divinylcyclohexylethyl-, Norbornenyl-, Vinylphenyl- und Styrylreste, wobei Vinyl-, Allyl- und Hexenylreste besonders bevorzugt verwendet werden.

Das Molekulargewicht des Bestandteils (A) kann in weiten Grenzen variieren, etwa zwischen 10² und 10⁶ g/mol. So kann es sich bei dem Bestandteil (A) beispielsweise um ein relativ niedermolekulares alkenylfunktionelles Oligosiloxan, wie 1,2-Divinyltetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über kettenständige oder endständige Si-gebundene Vinylgruppen verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan, z. B. mit einem Molekulargewicht von 10⁵ g/mol (mittels NMR bestimmtes Zahlenmittel). Auch die Struktur der den Bestandteil (A) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die Struktur eines höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig, netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane sind vorzugsweise aus Einheiten der Formel R₃SiO_{1/2}, R¹R₂SiO_{1/2}, R¹RSiO_{2/2} und R₂SiO_{2/2} zusammengesetzt, wobei R und R¹ die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Verzweigte und netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten-, wobei solche der Formeln RSiO_{3/2}, R¹SiO_{3/2} und SiO_{4/2} bevorzugt sind. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher, den Kriterien des Bestandteils (A) genügender Siloxane eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt als Komponente (A) ist die Verwendung vinylfunktioneller, im wesentlichen linearer Polydioranosiloxane mit einer Viskosität von 0,01 bis 500 000 Pa · s, besonders bevorzugt von 0,1 bis 100 000 Pa · s, jeweils bei 25°C.

Als Organosiliciumverbindung (B) können alle hydrogenfunktionelle Organosiliciumverbindungen eingesetzt werden, die auch bisher in additionsvernetzbaaren Massen eingesetzt worden sind.

Als Organopolysiloxane (B), die Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der Formel



eingesetzt, wobei

R gleich oder verschieden sein kann und die oben angegebene Bedeutung hat,

c 0, 1, 2 oder 3 ist und

d 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe von c + d kleiner oder gleich 3 ist und mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Organopolysiloxan (B) Si-gebundenen Wasserstoff im Bereich von 0,04 bis 1,7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Organopolysiloxans (B).

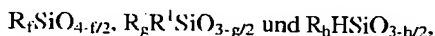
Das Molekulargewicht des Bestandteils (B) kann ebenfalls in weiten Grenzen variieren, etwa zwischen 10² und 10⁶ g/mol. So kann es sich bei dem Bestandteil (B) beispielsweise um ein relativ niedermolekulares SiH-funktionelles Oligosiloxan, wie Tetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über kettenständige oder endständige SiH-Gruppen verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan oder ein SiH-Gruppen aufweisendes Siliconharz. Auch die Struktur der den Bestandteil (B) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die Struktur eines höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren SiH-haltigen Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig, netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane sind vorzugsweise aus Einheiten der Formel R₃SiO_{1/2}, HR₂SiO_{1/2}, HRSiO_{2/2} und R₂SiO_{2/2} zusammengesetzt, wobei R die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Verzweigte und netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei solche der Formeln RSiO_{3/2}, HSiO_{3/2} und SiO_{4/2} bevorzugt sind. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher, den Kriterien des Bestandteils (B) genügender Siloxane eingesetzt werden. Insbesondere können die den Bestandteil (B) bildenden Moleküle zusätzlich zu den obligaten SiH-Gruppen ggf. zugleich auch aliphatisch ungesättigte Gruppen enthalten. Besonders bevorzugt ist die Verwendung niedermolekularer SiH-funktioneller Verbindungen, wie Tetrakis(dimethylsiloxy)silan und Tetramethylcyclotetrasiloxan, sowie höhermolekularer, SiH-haltiger Siloxane, wie Poly(hydrogenmethyl)siloxan und Poly(dimethylhydrogenmethyl)siloxan mit einer Viskosität bei 25°C von 10 bis 10 000 mPa · s, oder analoge SiH-haltige Verbindungen, bei denen ein Teil der Methylgruppen durch 3,3,3-Trifluorpropyl- oder Phenylgruppen ersetzt ist.

Bestandteil (B) ist vorzugsweise in einer solchen Menge in den erfindungsgemäßen vernetzbaren Silicongesamtmassen enthalten, daß das Molverhältnis von SiH-Gruppen zu aliphatisch ungesättigten Gruppen bei 0,1 bis 20, besonders bevorzugt zwischen 1,0 und 5,0, liegt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten (A) und (B) sind handelsübliche Produkte bzw. nach in der Chemie gängigen Verfahren herstellbar.

Anstelle von Komponente (A) und (B) können die erfindungsgemäßen Massen Organopolysiloxane (C), die aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, enthalten, was jedoch nicht bevorzugt ist.

Falls Siloxane (C) eingesetzt werden, handelt es sich vorzugsweise um solche aus Einheiten der Formel



wobei R und R¹ die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

f 0, 1, 2 oder 3 ist,

g 0, 1 oder 2 ist und

h 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, daß je Molekül mindestens 2 Reste R¹ und mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen.

Beispiele für Organopolysiloxane (C) sind solche aus SiO_{4/2}⁻, R³SiO_{1/2}⁻, R₂R¹SiO_{1/2}⁻ und R₂HSiO_{1/2}⁻-Einheiten, sogenannte MQ-Harze, wobei diese Harze zusätzlich RSiO_{3/2}⁻ und R₂SiO-Einheiten enthalten können, sowie lineare Organopolysiloxane im wesentlichen bestehend aus R₂R¹SiO_{1/2}⁻, R₂SiO- und RSiO-Einheiten mit R und R¹ gleich der oben genannten Bedeutung.

Die Organopolysiloxane (C) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 0,01 bis 500 000 Pa · s, besonders bevorzugt 0,1 bis 100 000 Pa · s, jeweils bei 25°C.

Organopolysiloxane (C) sind nach in der Chemie gängigen Methoden herstellbar.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Platin-Katalysator (D) der allgemeinen Formel (III) weist eine annähernd quadratisch-planare Liganden-Umgebung am Platin auf, weshalb cis/trans-Isomere möglich sind. Sowohl die cis- als auch die trans-Verbindungen sind Bestandteil dieser Erfindung.

Beispiele für die Phosphorverbindungen PR₃ sind Trialkylphosphane, wie Trimethylphosphan, Triethylphosphan, Tripropylphosphan, Triisopropylphosphan, Tri-n-butylphosphan, Tri-tert-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan und dergleichen; Arylphosphane, wie Triphenylphosphan, Tribenzylphosphan, Dimethylphenylphosphan, Diethylphenylphosphan, Dicyclohexylphenylphosphan, Dichlorphenylphosphan, Methylphenylphosphan, Ethyldiphenylphosphan, Diphenylpropylphosphan, Isopropenyldiphenylphosphan, Butyldiphenylphosphan, Phenylphosphan, Diphenyltolylphosphan, Tri-o-, m-, und p-tolylphosphan. Ebenso können beliebige Phosphite als PR₃ eingesetzt werden, wie zum Beispiel Trialkylphosphite, wie Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Triisopropylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Tri-tert-butylphosphit, Triisodecylphosphit, Tris-(tridecyl)-phosphit und dergleichen; Arylphosphite, wie Triphenylphosphit, Tri-o-, m-, und p-tolylphosphit, Tris-(isopropylphenyl)-phosphit, Tris-(tert.-butylphenyl)-phosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Tris-(2,6-dimethylphenyl)-phosphit, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Benzoldiethylphosphit und dergleichen; Phosphinigsäureester, wie Diphenylphosphinigsäuremethylester, Diphenylphosphinigsäurediethylester, Diphenylphosphinigsäurephenylester und dergleichen; Phosphonigsäureester, wie Benzolphosphonigsäurediethylester, Benzolphosphonigsäurediphenylester, Ethylphosphonigsäurediethylester, Benzolphosphonigsäureethylester und dergleichen; substituierte Derivate der vorerwähnten Reste, wie Diphenyl(pentahalogenphenyl)phosphan, Tris-(chlorphenyl)-phosphan, Tris-(fluorphenyl)-phosphan Bis-Tris-(fluorphenyl)-phosphan Bis-(pentahalogenphenyl)-phenylphosphan, Tris-(pentahalogenphenyl)-phosphan, Tris-(2-chlorethyl)-phosphit, Tris-(2,2,2-trifluorethyl)phosphit, Tris-(chlorphenyl)-phosphit, Tris-(2-cyanoethyl)phosphan und dergleichen.

R³ ist festgelegt durch das verwendete Alkin H-C≡C-R³. Beispiele für die Alkine sind Acetylen, (Trimethylsilyl)-acetylen, (Triethylsilyl)-acetylen, Alkine mit Alkylgruppen wie 1-Propin, 1-Butin, 3,3-Dimethyl-1-Butin 1-Pentin, 1-Hexin, Cyclohexylacetylen, 1-Heptin, 1-Octin, 1-Nonin, 1-Decin, 1-Dodecin und dergleichen; Alkine mit Alkengruppen wie 2-Methyl-1-buten-3-in, 1-Ethynylcyclohexen, Monovinylacetylen und dergleichen; OH-substituierte Alkine wie Propargylalkohol, 3-Butin-2-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 4-Pentin-1-ol, 4-Pentin-2-ol, 4-Pentin-3-ol, 5-Hexin-1-ol, 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, 1-Ethynyl-1-cyclohexanol, 3-Nonin-1-ol, 1-Octin-3-ol und dergleichen; Alkine mit aromatischen Gruppen, wie Phenylacetylen, 4-Ethynyltoluol, 3-Phenyl-1-propin, 2-Phenyl-3-Butin-2-ol und dergleichen; Alkine mit Ether-Gruppen, wie Alkylether der oben genannten OH-substituierten Alkine, Ethylethynylether, Methylpropargylether und dergleichen; Alkine mit Estergruppen wie Propiolsäuremethylester, Propiolsäureethylester, 4-Pentinsäuremethylester, Acetaldehydethyl-propargylacetal und dergleichen; Alkine mit Amino-Gruppen, wie Propargylamin, 1-Ethynylcyclohexylamin, 1,1-Dimethylpropargylamin, N-Methylpropargylamin, N,N-Dimethylpropargylamin, N-Benzyl-N-methylpropargylamin, 2-Ethynylpyridin und dergleichen; Halogensubstituierte Alkine, wie Propargylchlorid, Propargylbromid, 5-Chlor-1-pentin und dergleichen.

Bis(alkinyl)bis(phosphan)platin-Verbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Die Darstellung von Platinverbindungen der Formel (III) werden zum Beispiel von H. D. Empsall, B. L. Shaw, A. J. Stringer, J. Organomet. Chem. (1975), 94, 131-138, M. V. Russo, A. Furlani, J. Organomet. Chem. (1979), 165, 101-105, I. Collamati, A. Furlani, J. Organomet. Chem. (1969), 17, 457-461, A. Furlani, P. Bicev, M. V. Russo, P. Carusi, J. Organomet. Chem. (1971) 29, 321-327, K. Sonogashira et al., J. Organomet. Chem. (1978) 145, 101-108, A. Furlani, P. Carusi, M. V. Russo, J. Organomet. Chem. (1976), 116, 113-122 und A. Furlani et al., J. C. S. Dalton (1984) 2197-2206, beschrieben. Erfindungsgemäß eingesetzte Platinkomplexe, die noch nicht explizit beschrieben sind, lassen sich analog der in den oben zitierten Literaturstellen angegebenen Methoden herstellen.

Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Platinkatalysator (D) handelt es sich bevorzugt um Bis(alkinyl)bis(triphenylphosphan)-platinkomplexe, wobei trans-(Ph₃P)₂Pt[-C≡CC₆H₁₀(OH)]₂, trans-(Ph₃P)₂Pt[-C≡C-Ph]₂ und trans-(Ph₃P)₂Pt(-C≡C-SiMe₃)₂ besonders bevorzugt sind.

Als erfindungsgemäß eingesetzter Platinkatalysator (D) kann eine Verbindung oder ein Gemisch von Verbindungen aus (D) verwendet werden.

Die Menge des erfindungsgemäß eingesetzten Platinkatalysators (D) richtet sich nach der gewünschten Vernetzungsgeschwindigkeit und der jeweiligen Verwendung sowie ökonomischen Gesichtspunkten. Die erfindungsgemäßen Massen enthalten Platinkatalysatoren (D) in solchen Mengen, daß ein Platingehalt von vorzugsweise 0,05 bis 500 Gewichtsppm (= Gewichtsteile je Million Gewichtsteile), besonders bevorzugt 0,5 bis 100 Gewichtsppm, insbesondere 1 bis 50 Gewichtsppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, resultiert.

Bei den in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Rußen (E) kann es sich um beliebige Ruße handeln, die auch schon bisher in zu elektrisch leitfähigen Elastomeren vernetzbaren Massen eingesetzt wurden.

Beispiele für Ruße (E) sind Verbrennungsrüße, wie Furnace-, Flamm-, Gas- und Channelrüße, sowie Spalt- bzw. Thermalrüße, wie Acetylen- und Lichtbogenrüße, sowie in der Fachwelt als sog. "Spezialrüße" bekannte Ruße.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Rußen (E) um Acetylenruß, wie etwa der von der Fa. SKW, Deutschland unter der Bezeichnung "Acetogen UV" angebotene Ruß oder "Ensacko 250" Ruß der Fa. Erachem Europe, Belgien, Flammruß, wie etwa "Durex" Ruße der Fa. Degussa-Hüls AG, Deutschland, und die sog. Spezialruße, wie z. B. die unter der Bezeichnung "Printex" von der Fa. Degussa-Hüls AG, Deutschland vertriebenen Ruße.

- 5 Bevorzugt haben die erfindungsgemäßen Massen einen Gehalt an Ruß (E) von 0,01 bis 25 Gewichts-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 Gewichts-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Masse, wobei im Fall von Acetylenruß der Gehalt bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 15 Gewichts-%, im Fall von Flammruß der Gehalt bevorzugt im Bereich 0,5 bis 20 Gewichts-% liegt, um im Fall von den sog. Spezialrußen der Gehalt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 10 Gewichts-% liegt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Masse.

- 10 Die Oberfläche der erfindungsgemäß eingesetzten Ruße (E) liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 1500 m²/g, wobei im Fall von Acetylen- und der Flammrußen ein Bereich von 10 bis 1000 m²/g bevorzugt und ein Bereich von 10 bis 500 m²/g besonders bevorzugt ist sowie im Fall der sog. Spezialruße ein Bereich von 50 bis 1500 m²/g bevorzugt und ein Bereich von 500 bis 1400 m²/g besonders bevorzugt ist. Die hier beschriebenen Oberflächen sind zu verstehen als Stickstoff Absorption nach BET gemäß DIN 66131-2.

- 15 Die mittlere Primärteilchengröße der erfindungsgemäß eingesetzten Ruße (E) liegt im Bereich von 5 bis 200 nm, bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 nm und besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 nm.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Rußen (E) kann es sich um eine einzelne Art von Rußen wie auch um Gemische von verschiedenen Arten von Rußen handeln.

- 20 Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Rußen (E) um Gemische aus mindestens zwei, insbesondere zwei, verschiedenen Arten von Rußen, wobei in diesen Gemischen mindestens ein Ruß eine Oberfläche im Bereich von 10 bis 500 m²/g und mindestens ein Ruß eine Oberfläche im Bereich zwischen 500 und 1400 m²/g aufweist.

- 25 Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Lösungsmitteln (F) kann es sich um beliebige, bereits bisher in additionsvernetzbaaren Massen eingesetzte organische Lösungsmittel handeln, vorausgesetzt sie sind gegenüber den in der erfindungsgemäßen Masse eingesetzten Komponenten inert.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Lösungsmitteln (F) um solche mit einem Siedepunkt im Bereich von 50 bis 250°C, besonders bevorzugt von 60 bis 200°C, jeweils bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei 900 bis 1100 hpa.

- 30 Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzten Lösungsmittel (F) sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemisch, n-Heptan, Heptan-Isomerengemisch, n-Octan, Octan-Isomerengemisch, Waschbenzin, Petrolether, Testbenzin, alicyclische Lösungsmittel, wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, und aromatische Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol oder Isomerengemische von o-, m-, p-Xylen und Mesitylen.

- 35 Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Lösungsmitteln (F) um Waschbenzin, Petrolether, Testbenzin, Toluol, o-, m-, p-Xylol oder Isomerengemische von o-, m-, p-Xylen und Mesitylen, wobei Testbenzin, Toluol, Xylol und deren Isomerengemisch besonders bevorzugt sind.

Der Begriff Lösungsmittel bedeutet selbstverständlich nicht, daß sich in ihm alle Bestandteile der erfindungsgemäßen Masse darin lösen müssen.

- 40 Die erfindungsgemäßen Massen enthalten Lösungsmittel (F) in Mengen von vorzugsweise 50 bis 95 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 70 bis 90 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Masse. Außer den Komponenten (A) bis (F) können die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen noch alle weiteren Stoffe enthalten, die auch bisher zur Herstellung von additionsvernetzbaaren Massen eingesetzt wurden.

- 45 Beispiele für verstärkende Füllstoffe, die als Komponente (G) in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzt werden können, sind pyrogene oder gefällte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von mindestens 50 m²/g, wobei pyrogene Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von mindestens 50 m²/g bevorzugt sind.

Die genannten Kieselsäurefüllstoffe können hydrophilen Charakter haben oder nach bekannten Verfahren hydrophobiert sein. Beim Einmischen hydrophiler Füllstoffe ist die Zugabe eines Hydrophobierungsmittels erforderlich.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen vernetzbaren Masse an aktiv verstärkendem Füllstoff (G) liegt im Bereich von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise bei 0 bis 15 Gew.-%.

- 50 Die erfindungsgemäße Siliconkautschukmasse kann wahlweise als Bestandteil (H) weitere Zusätze zu einem Anteil von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,0001 bis 40 Gew.-%, enthalten. Diese Zusätze können z. B. inaktive Füllstoffe, harzartige Polyorganosiloxane, die von den Siloxanen (A), (B) und (C) verschieden sind, methylphenyl-, diphenylhaltige Polyorganosiloxane, die von den Siloxanen (A), (B) und (C) verschieden sind, Dispergierhilfsmittel, Haftvermittler, Pigmente, Farbstoffe, Weichmacher, organische Polymere, Hitzestabilisatoren usw. sein. Hierzu zählen Zusätze, wie Quarzmehl, Diatomeenerde, Tone, Kreide, Lithopone, Graphit, Metalloxide z. B. vom Typ Me(II)O, Metallcarbonate, -sulfate, Metallsalze von Carbonsäuren, Metallstäube, Fasern, wie Glasfasern, Kunststofffasern, Kunststoffpulver, Farbstoffe, Pigmente usw.

Enthalten sein können des weiteren Zusätze (I), die der gezielten Einstellung der Verarbeitungszeit, Anspringtontemperatur und Vernetzungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Massen dienen.

- 60 Diese Inhibitoren und Stabilisatoren sind auf dem Gebiet der additionsvernetzenden Massen sehr gut bekannt. Beispiele gebräuchlicher Inhibitoren sind acetylenische Alkohole, wie 1-Ethynyl-1-cyclohexanol, 2-Methyl-3-butin-2-ol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, Polymethylvinylcyclasiloxane, wie 1,3,5,7-Tetravinyltetramethyltetracyclosiloxan, niedermolekulare Siliconöle mit MethylvinylSiO₂-Gruppen und/oder R₂vinylSiO_{1/2}-Endgruppen, wie Divinyltetramethyldisiloxan, Tetravinyltrimethyldisiloxan, die von den eingesetzten Siloxanen (A), (B) und (C) verschieden sind, Trialkylcyanurate, Alkylmaleate, wie Diallylmalate, Dimethylmaleat und Diethylmaleat, Alkylfumarate, wie Diallylfumarat und Diethylfumarat, organische Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid und Pinanhydroperoxid, organische Peroxide, organische Sulfoxide, organische Amine, Diamine und Anide, Phosphane und Phosphite, Nitrile, Triazole, Diaziridine und Oxime. Die Wirkung dieser Inhibitorzusätze (I) hängt von ihrer chemischen Struktur ab,

so daß sie individuell bestimmt werden muß.

Der Inhibitorgehalt der erfindungsgemäßen Massen beträgt vorzugsweise 0 bis 50 000 ppm, besonders bevorzugt 0 bis 1500 ppm, insbesondere 5 bis 600 ppm.

Insbesondere enthalten die erfindungsgemäßen Massen keine über die Komponenten (A) bis (I) hinausgehenden Bestandteile.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Organopolysiloxanmassen kann nach bekannten Verfahren erfolgen, wie beispielsweise durch gleichmäßige Vermischung der einzelnen Komponenten. Die Reihenfolge dabei ist beliebig, vorzuziehen ist jedoch die gleichmäßige Vermischung des Platinkatalysators (D) mit einer Mischung aus (A), (B), (E), (F), gegebenenfalls (G), (H) und (I). Der erfindungsgemäß eingesetzte Platinkatalysator (D) kann dabei als Festsubstanz oder als Lösung – in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst – oder als Batch – gleichmäßig mit einer geringen Menge (A) oder (A) mit (G) vermischt – eingearbeitet werden.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten (A) bis (I) kann es sich jeweils um eine einzelne Art einer solchen Komponente, wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Arten einer solchen Komponente handeln.

Die erfindungsgemäßen durch Anlagern von Si-gebundenem Wasser-, stoff an aliphatische Mehrfachbindung vernetzbaren Massen können unter den gleichen Bedingungen vernetzen gelassen werden, wie die bisher bekannten durch Hydrosilylierungsreaktion vernetzbaren Massen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Temperaturen von 30°C bis 200°C, besonders bevorzugt von 100°C bis 180°C und dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 900 bis 1100 hPa. Es können aber auch höhere oder niedrigere Temperaturen und Drücke angewendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formkörper, hergestellt durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen, wobei es sich bei den Formkörpern bevorzugt um Überzüge handelt.

Die Überzüge werden dabei hergestellt durch Auftragen der erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen auf die vorgegebene Oberflächen, Hohlräume, Zwischenräume, z. B. bei Metallen oder Kunststoffmassen, und anschließender Härtung der Zusammensetzungen zu einer elektrisch leitfähigen Schicht oder zu einer haftvermittelnden Schicht oder zu einer elektrisch leitfähigen und haftvermittelnden Schicht.

Das Auftragen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf die entsprechenden Oberflächen kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Spritzen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Pinseln, Drucken, Messer- oder Rakel-Beschichtung oder mittels einer Luftbürste.

Bei den Oberflächen, die im Rahmen der Erfindung behandelt werden können, kann es sich um Oberflächen beliebiger bei Raumtemperatur und 1012 hPa fester Stoffe handeln. Beispiele für derartige Oberflächen sind diejenigen von Kunststoffformkörpern, z. B. Polyethylenformkörper, Polypropylenformkörper, Elastomerformkörpern, z. B. Ethylen-Propylen-Dienformkörper oder Siliconformkörper, wie sie z. B. als Zubehör für den Endabschluß- oder die Verbindung von Kabeln verwendet werden, Harzformkörpern, wie z. B. Epoxidharzen, glasfaserverstärkten Epoxidharzen, Glas, einschließlich Glasfasern, Metallen oder Metalllegierungen, wie z. B. Aluminium, Kupfer, Messing, Bronzen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper haben einen spezifischen Durchgangswiderstand von vorzugsweise 0,01 bis 20 Ohm · cm, bevorzugt von 0,1 bis 15 Ohm · cm und besonders bevorzugt von 0,2 bis 10 Ohm · cm, jeweils gemessen bei Raumtemperatur und dem Druck der umgebenden Atmosphäre nach DIN VDE 0303.

Die erfindungsgemäßen Massen sowie die erfindungsgemäß daraus hergestellten Vernetzungsprodukte können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher zu Elastomeren vernetzbare Organopolysiloxanmassen bzw. Elastomere verwendet wurden, wie z. B. als Überzüge, Beschichtungsmassen, Haftvermittler, Grundierungen, das Elektrische Feld regulierende Schicht, Schutz bei Berühren, und kontaktierende Schicht wie sie z. B. bei Zubehör für den Endabschluß- oder die Verbindung von Kabeln verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen haben den Vorteil, daß sie in einem einfachen Verfahren unter Verwendung leicht zugänglicher Ausgangsstoffe hergestellt werden können.

Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen haben den Vorteil, daß sie als einkomponentige Formulierung bei 25°C und Umgebungsdruck eine gute Lagerstabilität aufweisen und erst bei erhöhter Temperatur rasch vernetzen.

Die erfindungsgemäßen Siliconmassen haben den Vorteil, daß diese bei zweikomponentiger Formulierung nach Vermischen der beiden Komponenten eine vernetzungsfähige Siliconmasse ergeben, deren Verarbeitbarkeit über einen langen Zeitraum hinweg bei 25°C und Umgebungsdruck bestehen bleibt (extrem lange Topfzeit) und erst bei erhöhter Temperatur rasch vernetzt.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen ist es von großem Vorteil, daß sich der Platinkatalysator (D) leicht einarbeiten läßt.

Die erfindungsgemäßen Massen haben des weiteren den Vorteil, daß sich der Platinkatalysator (D) leicht und in guten Ausbeuten herstellen läßt.

Ferner haben die erfindungsgemäßen Massen den Vorteil, daß sie im Gegensatz zu mehrkomponentigen Massen leicht anwendbar und gebrauchsfertig sind.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Massen ist die Stabilität der elektrischen Eigenschaften, gemessen am spezifischen Durchgangswiderstand durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung, insbesondere solchen mit mindestens zwei unterschiedlichen Rußen.

In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also bei etwa 20°C, bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

Im folgenden beziehen sich alle Viskositätsangaben auf eine Temperatur von 25°C.

Herstellung des Platinkatalysators, auf den in den nachfolgenden Beispielen Bezug genommen wird:

Katalysator 1

Eine Suspension von 0,400 g (0,51 mmol) cis-Bis-(triphenylphosphan)-platin(II)-chlorid, 0,124 g (1,21 mmol) Phenylacetylen, 0,019 g Kupfer(I)iodid und 20 ml Diethylamin werden 10 Minuten gerührt. Anschließend wird die Mischung 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag von der Lösung abgetrennt und mit Ethanol gewaschen. Man erhält 0,424 g (91% Ausbeute) eines gelbfarbenen Pulvers. Basierend auf dem Herstellungsverfahren ist das Produkt ein Platin-Komplex der nachfolgenden Formel: $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2$, wobei Ph Phenylrest bedeutet.

Beispiel 1

9,2 Teile eines Vinyltrimethylsiloxyl-terminierten Polydimethylsiloxans, das eine Viskosität von 20 Pa · s aufweist werden mit 4,3 Teilen einer hydrophoben pyrogenen Kieselsäure mit einer Oberfläche nach BET von 300 m²/g und einem Kohlenstoffgehalt von 3,95 Gew.-% (erhältlich unter der Bezeichnung WACKER HDK® SKS 300, 300Vi bei der Wacker-Chemie GmbH) nach dem Stand der Technik in einem Knetzer der Fa. Buss vermischt (1). 14,8 Teile dieser Masse (1) werden mit 85 Teilen Xylol (Isomerengemisch) und 3,7 Teilen eines Vinyltrimethylsiloxyl-terminierten Polydimethyl-methyl-, vinyl-diphenylsiloxans mit einer Brabender Plastizität von 5,0 unter Stickstoff nach dem Stand der Technik an einer Conterna der Fa. IKA vermischt (2). 100 Teile der Dispersion (2) werden mit 1,6 Teilen SiH-Vernetzer, 0,85 Teilen eines Vinyltrimethylsiloxyl-terminierten Polydimethylsiloxans, das eine Viskosität von 1 Pa · s aufweist, 0,04 Teilen Ethinylcyclohexanol, 5,4 Teilen Acetogenruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 30–40 nm und einer Oberfläche von 65 m²/g (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Ensacko 250" bei der Fa. Erachem Europe, Belgien) und 1,9 Teilen Spezialruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 30 nm und einer Oberfläche von 950 m²/g (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Printex XE 2" von der Fa. Degussa-Hüls AG, Deutschland) homogen vermischt, wobei der SiH-Vernetzer ein Mischpolymerisat aus Methylhydrogensiloxyl- und Trimethylsiloxyl-Einheiten mit einer Viskosität von 20 mPa · s und einem Gehalt an Si-gebundenem Wasserstoff von 1,6 Gew.-% ist. Anschließend werden 0,005 Teile Katalysator 1 als Festsubstanz zugegeben und in der Dispersion vermischt.

Die so erhaltene Zusammensetzung wird durch Tauchen auf eine 2 mm dicke, vulkanisierte Folie aus Siliconkautschuk aufgebracht und in einem Laborständer zum Trocknen aufgehängt. Nach 15 Minuten wird die Folie für 20 Minuten bei 150°C in einen handelsüblichen Umlufttrockenschrank gegeben. Die vulkanisierte Schicht weist eine sehr gute Haftung auf der Siliconfolie auf. Die Leitfähigkeit liegt bei 3,7 Ohmcm, gemessen nach DIN VDE 0303.

Beispiel 2

9,2 Teile eines Vinyltrimethylsiloxyl-terminierten Polydimethylsiloxans, das eine Viskosität von 20 Pa · s aufweist werden mit 4,3 Teilen einer hydrophoben pyrogenen Kieselsäure mit einer Oberfläche nach BET von 300 m²/g und einem Kohlenstoffgehalt von 3,95 Gew.-% (erhältlich unter der Bezeichnung WACKER HDK® SKS 300, 300Vi bei der Wacker-Chemie GmbH) nach dem Stand der Technik in einem Knetzer der Fa. Buss vermischt (1). 1,9 Teile dieser Masse (1) werden mit 94,4 Teilen Xylol (Isomerengemisch) und 7,6 Teilen eines Vinyltrimethylsiloxyl-terminierten Polydimethyl-methyl-, vinyl-diphenylsiloxans mit einer Brabender Plastizität von 5,0 unter Stickstoff nach dem Stand der Technik an einer Conterna der Fa. IKA vermischt (2). 100 Teile der Dispersion (2) werden mit 0,75 Teilen SiH-Vernetzer, 0,28 Teilen Ethinylcyclohexanol, 5,6 Teilen Acetogenruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 30–40 nm und einer Oberfläche von 65 m²/g (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Ensacko 250" bei der Fa. Erachem Europe, Belgien) und 2,3 Teilen Spezialruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 30 nm und einer Oberfläche von 950 m²/g (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Printex XE 2" von der Fa. Degussa-Hüls AG, Deutschland) homogen vermischt, wobei der SiH-Vernetzer ein Mischpolymerisat aus Methylhydrogensiloxyl- und Trimethylsiloxyl-Einheiten mit einer Viskosität von 20 mPa · s und einem Gehalt an Si-gebundenem Wasserstoff von 1,6 Gew.-% ist. Anschließend werden 0,0025 Teile Katalysator 1 als Festsubstanz zugegeben und in der Dispersion vermischt.

Die so erhaltene Zusammensetzung wird durch Tauchen auf eine 2 mm dicke, vulkanisierte Folie aus Siliconkautschuk aufgebracht und in einem Laborständer zum Trocknen aufgehängt. Nach 15 Minuten wird die Folie für 20 Minuten bei 150°C in einen handelsüblichen Umlufttrockenschrank gegeben. Die vulkanisierte Schicht weist eine sehr gute Haftung auf der Siliconfolie auf. Die Leitfähigkeit liegt bei 0,6 Ohmcm, gemessen nach DIN VDE 0303.

Beispiel 3

Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von 0,28 Teilen eines Vinyltrimethylsiloxyl-terminierten Polydimethylsiloxans 0,75 Teile, anstelle von 0,02 Teilen Ethinylcyclohexanol 0,04 Teile und anstelle von 0,0025 Teilen Katalysator 1 0,005 Teile verwendet wurden.

Die so erhaltene Zusammensetzung wird durch Tauchen auf eine 2 mm dicke, vulkanisierte Folie aus Siliconkautschuk aufgebracht und in einem Laborständer zum Trocknen aufgehängt. Nach 15 Minuten wird die Folie für 20 Minuten bei 150°C in einen handelsüblichen Umlufttrockenschrank gegeben. Die vulkanisierte Schicht weist eine sehr gute Haftung auf der Siliconfolie auf. Die Leitfähigkeit liegt bei 0,5 Ohmcm, gemessen nach DIN VDE 0303.

Beispiel 4

Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von 5,6 Teilen Acetogenruß 6,6 Teile Flammruß mit einer Oberfläche von 30 m²/g (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Durex 0" der Fa. Degussa Hüls AG, Deutschland), anstelle von 0,75 Teilen SiH Vernetzer 1,50 Teile, anstelle von 0,28 Teilen eines Vi-

nyldimethylsiloxylterminierten Polydimethylsiloxans 0,75 Teile, anstelle von 0,02 Teilen Ethinylcyclohexanol 0,04 Teile und anstelle von 0,0025 Teilen Katalysator 1 0,005 Teile verwendet wurden.

Die so erhaltene Zusammensetzung wird durch Tauchen auf eine 2 mm dicke, vulkanisierte Folie aus Siliconkautschuk aufgebracht und in einem Laborständer zum Trocknen aufgehängt. Nach 15 Minuten wird die Folie für 20 Minuten bei 150°C in einen handelsüblichen Umlufttrockenschrank gegeben. Die vulkanisierte Schicht weist eine sehr gute Haftung auf der Siliconfolie auf. Die Leitfähigkeit liegt bei 0,5 Ohmcm, gemessen nach DIN VDE 0303.

Beispiel 5

Zur quantitativen Ermittlung der Lagerbarkeit werden die hergestellten Formulierungen bei Raumtemperatur und 50°C gelagert, wobei die Zahl der Tage bis zur Gelierung der Mischungen ermittelt wird. Die Meßergebnisse werden in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4
Lagerung bei RT	>260 d	>90 d	> 90 d	> 90 d
Lagerung bei 50°C	>22 d	>22 d	> 42 d	> 22 d

d Tage

RT Raumtemperatur

Patentansprüche

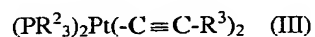
1. Härtbare Organopolysiloxanmassen, enthaltend

(A) Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

(B) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen oder anstelle von (A) und (B)

(C) Organopolysiloxane, die SiC-gebundene Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen,

(D) Platinkatalysator der Formel



wobei

R² gleich oder verschieden sein kann und einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Halogenatome, Wasserstoffatom, Hydroxyreste, -CN oder -SCH bedeutet, die entweder direkt oder über Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel an Phosphor gebunden sind,

R³ gleiche oder verschiedene einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder -SiR⁷₃ bedeutet,

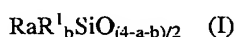
R⁷ gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff, Halogenatom, -OR⁶ oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeutet und

R⁶ gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,

(E) Ruße und

(F) organische Lösungsmittel.

2. Härtbare Organopolysiloxanmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Komponente (A) um lineare oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der Formel



handelt, wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Rest bedeutet,

R¹ gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 ist und

b 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe $a + b$ kleiner oder gleich 3 ist und mindestens 2 Reste R^1 je Molekül vorliegen.

3. Härtbare Organopolysiloxanmassen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Komponente (B) um lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der Formel



handelt, wobei

R gleich oder verschieden sein kann und die oben angegebene Bedeutung hat,

c 0, 1, 2 oder 3 ist und

d 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe von $c + d$ kleiner oder gleich 3 ist und mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen.

4. Härtbare Organopolysiloxanmassen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Komponente (E) um Furnace-, Flamm-, Gas- und Channelruße, Acetylenruße, Lichtbogenruße sowie Spezialruße handelt.

5. Härtbare Organopolysiloxanmassen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Komponente (E) um Acetylenruße, Flammruße und/oder Spezialruße handelt.

6. Härtbare Organopolysiloxanmassen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Rußen (E) um solche mit einer Oberfläche im Bereich von 10 bis 1500 m²/g handelt.

7. Härtbare Organopolysiloxanmassen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den eingesetzten Rußen (E) um Gemische aus mindestens zwei verschiedenen Arten von Rußen handelt, wobei in diesen Gemischen mindestens ein Ruß eine Oberfläche im Bereich von 10 bis 500 m²/g und mindestens ein Ruß eine Oberfläche im Bereich zwischen 500 und 1400 m²/g aufweist.

8. Härtbare Organopolysiloxanmassen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lösungsmitteln (F) um solche mit einem Siedepunkt im Bereich von 50 bis 250°C, bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei 900 bis 1100 hPa, handelt.

9. Formkörper, hergestellt durch Vernetzung der Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.

10. Formkörper gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Überzüge handelt.

STN Karlsruhe

L5 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

ACCESSION NUMBER: 2001-583738 [66] WPIDS

DOC. NO. CPI: C2001-173156

TITLE: Curable organopolysiloxane composition useful for producing electrically conductive elastomers includes a platinum acetylene complex catalyst and carbon black.

DERWENT CLASS: A26 E11 E12

INVENTOR(S): FEHN, A; MIEDL, M; STRASSBERGER, W

PATENT ASSIGNEE(S): (WACK) WACKER CHEM GMBH

COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 19962565	A1	20010712	(200166)*		10	C08L083-04	---

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 19962565	A1	DE 1999-1062565	19991223

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1999-19962565 19991223

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C08L083-04

SECONDARY: C08K003-04

BASIC ABSTRACT:

DE 19962565 A UPAB: 20011113

NOVELTY - Curable organopolysiloxane composition comprises:

(a) either (i) combination of organosilicon compound having unsaturated aliphatic groups bonded to silicon through carbon and organopolysiloxane having Si-bonded hydrogen atoms, or (ii) organopolysiloxane having both SiC-bonded unsaturated aliphatic groups and Si-bonded hydrogen atoms;

(b) platinum acetylene complex catalyst;

(c) carbon black; and

(d) organic solvent.

DETAILED DESCRIPTION - Curable organopolysiloxane composition

comprises:

(a) either (i) a combination of an organosilicon compound having unsaturated aliphatic groups bonded to silicon (Si) through carbon (C) and an organopolysiloxane having Si-bonded hydrogen atoms, or (ii) an organopolysiloxane having both SiC-bonded unsaturated aliphatic groups and Si-bonded hydrogen atoms;

(b) a platinum acetylene complex catalyst of formula (I);

(c) carbon black; and

(d) an organic solvent.

(PR23)2Pt(-C triple bond C-R3)2 (I)

R2 = R2' or XR2';

R2' = H, optionally substituted 1-24C hydrocarbyl, halogen, OH, CN

or SCN;

X = O, N or S;

R3 = optionally substituted 1-24C hydrocarbyl or SiR73;

R7 = H, halogen, OR6 or optionally substituted 1-24C hydrocarbyl;

and

R6 = H or optionally substituted 1-20C hydrocarbyl.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for molded bodies produced by crosslinking the composition.

STN Karlsruhe

USE - The composition can be cured to produce electrically conductive elastomers, e.g. molded articles, coatings, primers, electric field regulating layers or electrical cable connectors.

ADVANTAGE - The composition remains workable for long periods at room temperature but cures rapidly when heated to produce elastomers with stable electrical properties.

Dwg.0/0

TECHNOLGY FOCUS:

DE 19962565 A1 UPTX: 20011113

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Composition: Component (a) is a combination of a linear or branched organopolysiloxane of formula (II) and a linear, branched or cyclic organopolysiloxane of formula (III).

$\text{RaR1bSiO}(4-a-b)/2$ (II)

$\text{RcHdSiO}(4-c-d)/2$ (III)

R = organic groups free of aliphatic carbon-carbon unsaturation;

R1 = optionally substituted unsaturated aliphatic hydrocarbyl;

a, c = 0-3; and

b, d = 0-2

provided that a+b and c+d = 3 or less, (II) contains at least two R1 groups and (III) contains at least two H atoms.

FILE SEGMENT: CPI

FIELD AVAILABILITY: AB; DCN

MANUAL CODES: CPI: A06-A00B; A08-C08; A08-C09; A08-D; A08-D05; A08-R03;
A08-S02; A11-C02; E05-E02B; E05-E02C; E05-E02D

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)